

3038950

[0006] Hitherto, in order to carry out dry etching of a layer of silicon compound, for example, silicon oxide, while a high selection ratio with respect to the silicon-based material layer is maintained, etching gases, for example,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  mixture system,  $\text{CF}_4/\text{O}_2$  mixture system,  $\text{C}_2\text{F}_6/\text{CHF}_4$  mixture system, have been used. Each of these is primarily based on a fluorocarbon-based gas having a C/F ratio (ratio of the number of carbon atoms to the number of fluorine atoms in a molecule) of 0.25 or more. These gas systems are used for the reasons that, (a) C contained in the fluorocarbon-based gas serves to form the C-O bond on the surface of a silicon oxide layer and to cleave or weaken the Si-O bond, (b)  $\text{CF}_x^+$  (especially  $\text{CF}_3^+$ ), which is a primary etching agent with respect to a silicon oxide layer, can be formed, (c) since a relatively carbon-rich state is brought about in plasma, oxygen in silicon oxide is removed in the form of CO or  $\text{CO}_2$ , while carbon-based polymers are deposited on the surface of the silicon-based material layer due to contribution of C, H, F, etc., contained in the gas systems, and therefore, an etching rate is reduced so as to achieve a high selection ratio with respect to the silicon-based material layer, and the like.

[0007] The aforementioned additional gases, for example,  $\text{H}_2$

and  $O_2$ , are used for the purpose of controlling the selection ratio, and these can reduce or increase the amount of generation of  $F^*$ , respectively. That is, these have an effect of controlling the apparent C/F ratio in an etching reaction system.

[0008] On the other hand, the applicant of the present invention previously suggested a method for the dry etching of a silicon compound layer, in which saturated or unsaturated chain higher-order fluorocarbon-based gases having a carbon number of at least 2 were used, in the specifications of Japanese Patent Application No. 2-75828. This was intended to efficiently generate  $CF_x^*$  and to increase the etching rate by the use of higher-order fluorocarbon-based gases, for example,  $C_2F_6$ ,  $C_3F_8$ ,  $C_4F_{10}$ , and  $C_4F_6$ . However, when the higher-order fluorocarbon-based gas is used alone, a selection ratio with respect to a resist and a selection ratio with respect to a silicon substrate cannot be sufficiently increased. For example, when a silicon oxide layer on a silicon substrate is etched with  $C_3F_8$  as an etching gas, although high-rate property can be achieved, the selection ratio with respect to a resist is low as about 1.3, so that etching resistance falls short, and in addition to this, difference in dimension transfer is brought about due to recession of the pattern edge. Furthermore, since the selection ratio with respect to

silicon is about 4.1 as well, a problem of overetching resistance remains. In order to overcome these problems, regarding the aforementioned prior art, two-stage etching has been carried out, in which the etching with the chain higher-order fluorocarbon gas alone is stopped immediately before the substrate is exposed, and when the remaining portion of the silicon compound layer is etched, a hydrocarbon-based gas is further added to the aforementioned gas in order to accelerate deposition of carbon-based polymers.

[0009] When the design rule of semiconductor apparatuses becomes finer, the difference in dimension transfer from the etching mask is hardly tolerated, and even when the aforementioned two-stage etching is carried out, it becomes necessary to further improve the selection ratio during the first stage etching. Since effects of pollution by particles of the carbon-based polymers may be brought about as the design rule becomes more and more finer, the usage of the gases, for example, hydrocarbon-based gases, which have deposition property, must be minimized during the second stage etching.

[0010] Accordingly, the applicant of the present invention previously disclosed a technique for etching the silicon compound layer, in which a chain unsaturated fluorocarbon-based gas having at least one unsaturated bond in a molecule

is used while a temperature of the substrate to be treated is controlled at 50°C or less, in the specifications of Japanese Patent Application No. 2-295225. Since the aforementioned chain unsaturated fluorocarbon-based gas theoretically generates at least two  $CF_x^*$  per molecule due to discharge dissociation, silicon oxide can be etched at a high rate. Furthermore, since unsaturated bonds are included in the molecule, highly active radicals are likely to be generated due to the dissociation, and polymerization of the carbon-based polymer is accelerated. In addition, since the temperature of the substrate to be treated is controlled at 50°C or less, deposition of the aforementioned carbon-based polymer is accelerated. Therefore, the selectivity with respect to the resist and the selectivity with respect to the silicon substrate can be improved.

[0011] In the aforementioned specifications, a technique, in which the etching with the chain unsaturated fluorocarbon-based gas alone is stopped at some midpoint of the silicon compound layer, and the remaining etching is carried out by the use of the aforementioned chain unsaturated fluorocarbon-based gas including a hydrocarbon-based gas added thereto, is disclosed simultaneously.

Regarding this, in order to further improve the selectivity with respect to substrate silicon, a gas having deposition property is used concurrently during the latter part of the

etching.

[0012] A technique, in which silicon oxide is etched with a mixed gas of hexafluorobenzene ( $C_6F_6$ ) and tetrafluoromethane ( $CF_4$ ), has been disclosed in Japanese Examined Patent Application Publication No. 1-60938. This is to efficiently generate  $CF_x^*$  in plasma by the use of a cyclic unsaturated higher-order fluorocarbon-based gas and to accelerate polymerization of the carbon-based polymer.

[0013]

[Problems to be Solved by the Invention] As is also clear from the above description, in order to achieve a sufficient selection ratio, the hitherto suggested technique using the chain unsaturated fluorocarbon-based gases or cyclic unsaturated fluorocarbon-based gases must be concurrently used with the other additional gases in practice.

[0014] According to the technique using  $C_6F_6$ , as is also described in the specifications disclosing it, the etching gas cannot be composed of  $C_6F_6$  alone. This is because remarkably large amounts of  $CF_x^*$  are generated by the use of  $C_6F_6$  alone, and polymerization of the carbon-based polymer is excessively accelerated, so that the etching reaction does not proceed. Consequently, in order to prevent the generation of  $CF_x^*$ ,  $CF_4$  having the lowest C/F ratio among the fluorocarbon-based gases is mixed.

[0015] Therefore, even when the cyclic higher-order

fluorocarbon-based gases are used, it is advantageous to choose a compound which can be used alone from the viewpoint of improving controllability and stability of etching.

[0016] Accordingly, it is an object of the present invention to provide a new dry etching method having superior high-rate property, selectivity with respect to a substrate, selectivity with respect to a resist, low pollution property, and low damage property based on the research regarding the cyclic higher-order fluorocarbon-based gases as the dry etching gas for the silicon compound layer.

[0017]

[Means for Solving the Problems] A dry etching method according to the present invention is suggested in order to achieve the aforementioned object, in which etching of a silicon compound layer formed on a substrate is carried out by the use of an etching gas including a saturated fluorocarbon-based compound having a cyclic portion in at least a part of molecular structure while a temperature of the substrate to be etched is controlled at 50°C or less.

[0018] Furthermore, in the present invention, etching of a silicon compound layer formed on a substrate is carried out by the use of an etching gas including an unsaturated fluorocarbon-based compound having a cyclic portion in at least a part of the molecular structure while a temperature

of the substrate to be etched is controlled at 50°C or less.

[0019] In the following description, when the aforementioned saturated or unsaturated fluorocarbon-based compound is represented by using a general formula, it is prefixed with c-, that denotes cyclic, in order to avoid confusion with a chain unsaturated fluorocarbon-based compound.

[0020] The saturated fluorocarbon-based compounds used in the present invention is represented by the general formula  $c-C_nF_{2n}$  (wherein n denotes an integer of 3 or more.), and the typical examples thereof include, for example, monocyclic compounds shown in the following Formula 1.

[0021]

[Formula 1]

(1)

(2)

(3)

(4)

(5)

Herein, in each of the structural formulae, a carbon ring with a letter F at the center thereof indicates that fluorine atoms substituted for all hydrogen atoms of the hydrocarbons having the same carbon skeleton. Hereafter, this notation is adopted in the description.

[0022] Although each of compounds having 3-membered to 7-membered rings is shown as an example in Formula 1, any compounds having carbon rings larger than those in the above description may be used as long as such a compound can be produced technically and can exist stably.

[0023] Examples of the constitutional isomers of the aforementioned monocyclic compounds include, for example, compounds having perfluoroalkyl groups in the side chains thereof, as shown in the following Formula 2, as well.

[0024]

[Formula 2]



(1)

(2)

(3)

In Formula 2, the cases where the side chains are trifluoromethyl groups are shown as examples. Since each of these is liquid at ambient temperature and at atmospheric pressure, heating, bubbling by the use of an inert gas, or the like must be carried out in order to introduce it into the etching reaction system.

[0025] The unsaturated fluorocarbon-based compounds used in the present invention are represented by the general formula  $C-C_nF_y$  (wherein  $n$  denotes an integer of 3 or more, and a condition  $y \leq 2n - 2$  is satisfied.), and the typical examples thereof include, for example, monocyclic compounds shown in the following Formula 3.

[0026]

[Formula 3]

(1)

(2)

(3)

(4)

Although each of compounds  $C_nF_{2n-2}$  having 3-membered to 6-membered rings having one double bond in the carbon ring is shown as an example in Formula 3, any compounds having carbon rings larger than those in the above description may be used as long as such a compound can be produced technically and can exist stably. Furthermore, the number of unsaturated bonds in the carbon ring is not limited to be one. However, in consideration that the

etching gas cannot be composed of  $C_6F_6$  (C/F ratio = 1) alone as described above, it is not desirable that excessive unsaturated bonds are present in the molecule, and the C/F ratio is remarkably increased. Therefore, the C/F ratio is desirably less than 1 in practice. It is believed that examples of the constitutional isomers of the aforementioned unsaturated fluorocarbon-based compounds include, for example, those in which perfluoroalkyl groups are bonded to the aforementioned unsaturated rings, those in which unsaturated chains, e.g., perfluorovinyl groups, are bonded to the unsaturated rings, and those in which unsaturated chains, e.g., perfluorovinyl groups, are bonded to the saturated rings.

[0027] In the present invention,  $c-C_nF_{2n}$  or  $c-C_nF_y$  may be used by mixing with each other, or by appropriately mixing with other gases depending on purposes. The etching process may be divided into a plurality of steps, and different gas systems may be used in each of the steps.

[0028] For example, regarding the C/F ratio,  $c-C_nF_{2n}$  has an advantage in achieving a high-rate property compared to  $c-C_nF_y$ , and conversely,  $c-C_nF_y$  has an advantage in achieving a high selectivity compared to  $c-C_nF_{2n}$ . Therefore, processes, for example, (a) low temperature etching with a mixed gas system in which small amounts of  $c-C_nF_y$  is added to  $c-C_nF_{2n}$ , or (b) two-stage etching, in which etching of the silicon

compound layer is carried out with single gas system of  $c-C_nF_{2n}$  at a high rate until immediately before the substrate is exposed, and etching and overetching of the remaining portion of the silicon-based compound are carried out with a mixed gas system of  $c-C_nF_{2n}$  and  $c-C_nF_y$  at a high selection ratio, are adopted.

[0029] Alternatively, (c) a process, in which regarding the aforementioned (b) two-stage etching, the latter half of the etching is carried out with a mixed gas system of  $c-C_nF_{2n}$  and a gas having deposition property, etc., can also be adopted.

[0030] Since, each of  $c-C_nF_{2n}$  and  $c-C_nF_y$  reduces a etching rate compared to straight-chain saturated fluorocarbon-based compounds  $C_nF_{2n+2}$ , it is possible to use  $C_nF_{2n+2}$  as a primary component of an etching gas, and use  $c-C_nF_{2n}$  or  $c-C_nF_y$  as an additional gas thereof. Examples of this include processes, for example, (d) low temperature etching with a mixed gas of  $C_nF_{2n+2}$  and  $C_nF_{2n}$  or  $c-C_nF_y$ , and (e) two-stage etching, in which etching of the silicon compound layer is carried out with single gas system of  $c-C_nF_{2n+2}$  at a high rate until immediately before the substrate is exposed, and etching and overetching of the remaining portion of the silicon-based compound are carried out with a mixed gas system of  $c-C_nF_{2n+2}$  and  $c-C_nF_{2n}$  or  $c-C_nF_y$  at a high selection ratio.

[0031]

[Operation] The etching gases used in the present invention

include saturated or unsaturated fluorocarbon-based compounds having a cyclic portion in at least a part of the molecular structure. Since these gases have a carbon number of 3 or more in a molecule, the amount of  $\text{CF}_x^+$  generated per molecule is increased, and is equivalent to or more than those of the higher-order fluorocarbon gases previously suggested by the applicant of the present invention. Therefore, the etching rate can be increased. When these gases are dissociated by plasma discharge, monoradicals or sometimes highly active biradicals, for example, carbene, are also generated, and these attack the  $\pi$ -electron system in the unsaturated bond, so as to accelerate polymerization of the carbon-based polymer. When this carbon-based polymer deposits on the surface of a layer of silicon-based material, for example, single crystal silicon and polycrystalline silicon, or on the surface of a resist pattern, it cannot be removed with ease even by ion impact, etc. However, it can be removed with ease from the surface of a layer of silicon compound, for example, silicon oxide, because oxygen contained in the layer is sputtered out so as to contribute to decomposition of the carbon-based polymer. Therefore, when the deposition of the carbon-based polymer is increased, the selectivity with respect to the resist and the selectivity with respect to the silicon substrate are improved.

[0032] Herein, when the C/F ratio is excessively small, the selection ratio with respect to the substrate and the selection ratio with respect to the resist is reduced due to excess F\*. Hitherto, in order to increase the C/F ratio in the etching reaction system, H<sub>2</sub>, gases having deposition property, etc., have been added. The present invention intends to increase the C/F ratio by the use of fluorocarbon-based gases having carbon skeletons different from conventional ones as the etching gas without concurrent use of specific additional gases.

[0033] That is, the saturated fluorocarbon-based compound  $c-C_nF_{2n}$  having a cyclic portion in a part of the molecular structure used in the present invention has the number of fluorine atoms per molecule two atoms less than that in the straight-chain saturated fluorocarbon-based compound  $C_nF_{2n+2}$  having the same number of carbon atoms. The unsaturated fluorocarbon-based compound  $c-C_nF_y$  ( $y \leq 2n - 2$ ) having a cyclic portion in a part of the molecular structure used in the present invention has the number of fluorine atoms per molecule at least four atoms less than that in the straight-chain saturated fluorocarbon-based compound  $C_nF_{2n+2}$  having the same number of carbon atoms.

[0034] Therefore, the C/F ratio in the etching reaction system can be reduced compared to conventional values without concurrent use of specific additional gases.

[0035] The saturated fluorocarbon-based compound  $c-C_nF_{2n}$  used in the present invention is represented by the same general formula with that of the compound having one double bond in the molecule among the chain fluorocarbon-based compounds previously suggested by the inventor of the present invention in the specifications of Japanese Patent Application No. 2-295225. Therefore, it is not wholly clear whether any significant difference exists between the C/F ratio increasing effects of these two compounds. However, significant difference exists regarding the state of the dissociation in plasma, the molecular structure of the polymer deposited on the surface of the substrate to be etched, temperature dependency of the selectivity, and the state of occurrence of damage to the substrate.

[0036] Furthermore, in the present invention, the temperature of the substrate to be etched is controlled at 50°C or less during the etching. This temperature control may be carried out in the range of room temperature or in the temperature range of 0°C or less as in the low temperature etching which has attracted attention in the field of the dry etching in recent years. Usually, the temperature of the substrate to be etched is raised to about 200°C in the absence of intentional cooling during dry etching. When the temperature is controlled at 50°C or less, even if gases having deposition property, for example,

hydrocarbon-based gases, are not used, or the usage thereof is extremely reduced, the carbon-based polymer can be efficiently deposited due to reduction of the vapor pressure and, therefore, the selectivity can be improved as described above. Accompanying this, since the addition amount of the gas having deposition property can be reduced, the possibility of pollution by particles can also be reduced.

[0037] In particular, when the low temperature etching is carried out at 0°C or less by cooling, improvement of the selectivity becomes further remarkable. Since the etching of the resist material or silicon-based material proceeds primarily based on the chemical reaction by F\* (fluorine radical), when the temperature of the reaction system is lowered and the motions of radicals are suppressed, the etching rate is also reduced. On the other hand, since the etching of the layer of the silicon compound, for example, silicon oxide, physically proceeds primarily based on the sputtering by ions, reduction in the etching rate due to cooling is not so remarkable compared to those of the resist material and silicon-based material. Therefore, further improvement of the selectivity is expected in the low temperature range.

[0038]

[Examples] Specific examples according to the present invention will be described below. Herein, a process using



$c-C_nF_{2n}$  or  $c-C_nF_y$  alone is described in Example 1 to Example 3, a process using  $c-C_nF_{2n}$  and  $c-C_nF_y$  in combination is described in Example 4, a process using  $c-C_nF_{2n}$  and a gas having deposition property in combination is described in Example 5, and a process using  $C_nF_{2n+2}$ , which is a chain saturated fluorocarbon, in combination with  $c-C_nF_{2n}$  or  $c-C_nF_y$  is described in Example 6 to Example 8.

[0039] Example 1

The present example is an example in which a first invention of the present invention is applied to processing of a contact hole, and an interlayer insulating film made of silicon oxide is etched by the use of  $C_4F_8$

(octafluorocyclobutane, also known as Flon C318, C/F ratio = 0.5) represented by the aforementioned Formula 1(2). This process is described with reference to Figs. 1(a) and (b).

[0040] As shown in Fig. 1(a), a substrate to be etched (wafer) was prepared, and in the wafer, an interlayer insulating film 3 was formed on a single crystal silicon substrate 1, on which an impurity diffusion layer 2 had been formed, and furthermore, a resist pattern 4 was formed as an etching mask of the interlayer insulating film 3. In the aforementioned resist pattern, an opening portion 4a was formed by predetermined patterning. Subsequently, the aforementioned wafer was set on a wafer setting electrode of a magnetron RIE (reactive ion etching) apparatus as an

example. Herein, the aforementioned wafer setting electrode has a built-in cooling conduit, and the wafer temperature can be controlled at 50°C or less during etching by circulating a refrigerant supplied into the cooling conduit from a cooling device, for example, a chiller connected to the outside of the apparatus. Herein, ethanol was used as the refrigerant. Etching was carried out under the conditions of a  $C_4F_8$  flow rate of 46 SCCM, a gas pressure of 2 Pa, a RF power density of  $2.2 \text{ W/cm}^2$ , a magnetic field strength of 150 Gauss, and a wafer temperature of 0°C. Herein, although there is a slight difference in the physical properties of  $C_4F_8$  among reference literatures, it is a compound, which is gaseous at ambient temperature, having a melting point of about -40°C and a boiling point of about -6°C.

[0041] During the aforementioned etching, the etching of the interlayer insulating film 3 proceeds according to the mechanism primarily based on the ion-assisted reaction due to  $CF_x^*$  generated in plasma by discharge dissociation of  $C_4F_8$ . At this time, carbon-based polymers (not shown in the drawing) efficiently deposited on the surface of the resist pattern 4. However, on the surface of the interlayer insulating film 3 exposed in the aforementioned opening portion 4a, accompanying removal of the interlayer insulating film 3 by etching, the carbon-based polymers were

also removed. As a result, even though a gas having deposition property, for example, hydrocarbon-based gas, was not added to the gas system, a contact hole 5 having an excellent anisotropic shape, as shown in Fig. 1(b), could be formed at a high rate. In this process, the etching rate of the interlayer insulating film was 701 nm/min, the selection ratio with respect to the resist was 3.5, and the selection ratio with respect to silicon was 7.2.

[0042] Herein, for comparison purposes,  $C_3F_8$  (octafluoropropane, C/F ratio = 0.375) was chosen as a chain saturated fluorocarbon-based compound having the same number of fluorine atoms with the aforementioned  $C_4F_8$ . Thereafter, etching of the interlayer insulating film was carried out by the use of this under the same conditions with those in the above description. As a result, the etching rate was 734 nm/min, the selection ratio with respect to the resist was 1.5, and the selection ratio with respect to silicon was 3.9.

[0043] When comparisons are made between the results of etching by the use of  $C_4F_8$  and  $C_3F_8$ ,  $C_4F_8$  is remarkably superior regarding the selection ratio with respect to the resist and the selection ratio with respect to the silicon. This is because  $C_4F_8$  has a C/F ratio larger than that of  $C_3F_8$ , and therefore, generation of excess  $F^*$ , which causes reduction in the selection ratio, is suppressed. On the other hand,  $C_4F_8$  is slightly inferior to  $C_3F_8$  regarding the

etching rate. This is because when  $C_4F_8$  is used, the amount of deposition of the carbon-based polymer is larger and, therefore, the removal of the carbon-based polymer by sputtering goes into competition with the etching. However, since the selectivity is improved remarkably while the etching rate is reduced slightly, the use of cyclic saturated fluorocarbon-based compounds has an advantage in practice.

[0044] Example 2

The present example is an example in which a second invention of the present invention is applied to processing of a contact hole, and an interlayer insulating film made of silicon oxide was etched by the use of  $C_4F_6$

(hexafluorocyclobutene, also known as Flon C1316, C/F ratio = 0.67) represented by the aforementioned Formula 3(2).

[0045] A wafer similar to that in the aforementioned Example 1 was set on a magnetron RIE apparatus. Etching was carried out under the conditions of a  $C_4F_6$  flow rate of 50 SCCM, a gas pressure of 2 Pa, a RF power density of 1.5 W/cm<sup>2</sup>, a magnetic field strength of 150 Gauss, and a wafer temperature of 0°C. Herein, although there is a slight difference in the physical properties of  $C_4F_6$  among reference literatures, it is a compound, which is gaseous at ambient temperature, having a melting point of about -60°C and a boiling point of 5°C to 6°C.

[0046] By this etching, a contact hole having an excellent anisotropic shape could also be formed. At this time, the selection ratio with respect to the resist was about 4, and the selection ratio with respect to silicon was about 12, each of which was further improved compared to that in the case where  $C_4F_8$  was used (refer to Example 1). This is because since  $C_4F_8$  has one double bond in the molecule, the C/F ratio was further increased, and deposition of the carbon-based polymer was accelerated.

[0047] Example 3

The present example is an example in which the second invention of the present invention is applied to processing of a contact hole, and an interlayer insulating film made of silicon oxide is etched by the use of  $C_5F_8$

(octafluorocyclopentene, also known as Flon 1418, C/F ratio = 0.625) represented by the aforementioned Formula 3(3).

[0048] A wafer similar to that in the aforementioned Example 1 was set on a magnetron RIE apparatus. Etching was carried out under the conditions of a  $C_5F_8$  flow rate of 50 SCC, a gas pressure of 2 P, a RF power density of  $1.5 \text{ W/cm}^2$ , a magnetic field strength of 150 Gauss, and a wafer temperature of  $0^\circ\text{C}$ . Herein, although there is a big difference in the physical properties of  $C_5F_8$  among reference literatures, it is a compound, which is gaseous at ambient temperature, having a melting point of about  $-40^\circ\text{C}$  and a

boiling point of about 6°C.

[0049] By this etching as well, a contact hole having an excellent anisotropic shape could be formed. At this time, the etching rate was increased compared to that in the case where  $C_4F_6$  was used (refer to Example 2). This is associated with that  $C_5F_8$  has a C/F ratio lower than that of  $C_4F_6$ .

[0050] In each of the aforementioned Example 1 to Example 3, the example of etching by the use of the single gas system has been described. Since any gas having deposition property is not added to these gas systems, and the particle level is not degraded even after a number of wafers are treated in a wafer-by-wafer etching device, the yield in the device can be improved, and the time required for maintenance of the device can be reduced significantly.

[0051] Example 4

The present example is an application example of the first invention and the second invention of the present invention, in which an interlayer insulating film was treated by the use of  $C_4F_8$ , until immediately before a substrate was exposed, and thereafter, etching and overetching of the remaining portion of the interlayer insulating film was carried out by the use of a mixed gas of  $C_4F_8$  and  $C_4F_6$ . This process is described with reference to Fig. 2 in addition to the aforementioned Figs. 1(a) and (b).

[0052] A wafer shown in Fig. 1(a) was set on a magnetron

RIE apparatus. Etching of an interlayer insulating film 3 was carried out under the conditions of a  $C_4F_8$  flow rate of 50 SCCM, a gas pressure of 2 Pa, a RF power density of  $2.0 \text{ W/cm}^2$ , and a wafer temperature of  $20^\circ\text{C}$  until immediately before a single crystal silicon substrate 1, to be precise, an impurity diffusion layer 2, was exposed. At this time, the etching end point was determined to be the point at which the intensity of the  $CO^*$  emission spectrum at 483.5 nm began to decrease. As a result of the first stage etching, the wafer was brought about in the state, as shown in Fig. 2, in which a contact hole 5 was formed halfway, and a remaining portion 3a of the interlayer insulating film 3 was left at the bottom of the contact hole 5.

[0053] Subsequently, etching and overetching of the aforementioned remaining portion 3a was carried out under the conditions of a  $C_4F_8$  flow rate of 40 SCCM, a  $C_4F_6$  flow rate of 10 SCCM, a RF power density of  $1.0 \text{ W/cm}^2$ , and a wafer temperature of  $20^\circ\text{C}$ . As a result of the second stage etching, the contact hole 5 having an excellent anisotropic shape could be formed without damaging the impurity diffusion layer 2, which is a substrate, as shown in the aforementioned Fig. 1(b).

[0054] The aforementioned process is based on the concept that the first stage etching is carried out at somewhat high rate, and in the second stage etching, the selection ratio

with respect to the substrate is increased by adding a gas having a high C/F ratio to reduce the RF power density and, therefore, to reduce the incident ionic energy.

Consequently, high anisotropy and high selectivity could be achieved even though the wafer cooling to 0°C or less was not performed.

[0055] Example 5

The present example is an application example of the first invention of the present invention, in which two-stage etching similar to that in Example 4 was carried out, and processing of contact hole was performed by the use of  $C_4F_8$  in the first stage etching and by the use of a mixed gas of  $C_4F_8$  and  $C_2H_4$  in the second stage etching.

[0056] The etching conditions during the first stage were a  $C_4F_8$  flow rate of 50 SCCM, a gas pressure of 2 Pa, a RF power density of  $2.0 \text{ W/cm}^2$ , and a wafer temperature of 20°C. The etching conditions during the second stage were a  $C_4F_8$  flow rate of 46 SCCM, a  $C_2H_4$  flow rate of 4 SCCM, a RF power density of  $1.0 \text{ W/cm}^2$ , and a wafer temperature of 20°C.

[0057] Herein,  $C_2H_4$  added in the second stage etching, has an effect of generating  $H^*$  by discharge decomposition so as to capture excess  $F^*$  and to increase the C/F ratio in the etching reaction system, in addition to  $C_2H_4$  itself being a gas having deposition property. According to the present Example, high anisotropy, high selectivity, and low damage



property could also be achieved.

[0058] Example 6

The present example is an application example of the first invention of the present invention, and the etching gas was primarily based on  $C_3F_8$  which is a chain saturated fluorocarbon. Low temperature etching was carried out by the use of a mixed gas, in which  $C_4F_8$  was added to the aforementioned etching gas, and a contact hole was formed.

[0059] The etching conditions were a  $C_3F_8$  flow rate of 30 SCCM, a  $C_4F_8$  flow rate of 20 SCCM, a gas pressure of 2 Pa, a RF power density of  $1.5 \text{ W/cm}^2$ , and a wafer temperature of  $-30^\circ\text{C}$ .

[0060] In this process, emphasis was placed on the high-rate property and, therefore, the gas composition was primarily based on  $C_3F_8$  having relatively lower C/F ratio, while in order to achieve the high selectivity and low damage property,  $C_4F_8$  having relatively higher C/F ratio was added, and the wafer was cooled to a low temperature. According to the present Example, high-rate property, high anisotropy, high selectivity, and low damage property could be achieved.

[0061] Example 7

The present example is an application example of the first invention of the present invention, and the etching gas was primarily based on  $C_3F_8$  in a manner similar to that in

Example 6. Low temperature etching was carried out by the use of a mixed gas, in which  $C_7F_{14}$  (refer to Formula 1(5)) was added to the aforementioned etching gas, and a contact hole was formed. The etching conditions were a  $C_3F_8$  flow rate of 45 SCCM, a  $C_7F_{14}$  flow rate of 5 SCCM, a gas pressure of 2 Pa, a RF power density of  $1.5 \text{ W/cm}^2$ , and a wafer temperature of  $-30^\circ\text{C}$ . According to the present Example, high-rate property, high anisotropy, high selectivity, and low damage property could be achieved.

[0062] Example 8

The present example is an application example of the second invention of the present invention, and the etching gas was primarily based on  $C_3F_8$  in a manner similar to that in Example 6. Low temperature etching was carried out by the use of a mixed gas, in which  $C_4F_6$  was added to the aforementioned etching gas, and processing of a contact hole was formed. The etching conditions were a  $C_3F_8$  flow rate of 25 SCCM, a  $C_4F_6$  flow rate of 25 SCCM, a gas pressure of 2 Pa, a RF power density of  $1.5 \text{ W/cm}^2$ , and a wafer temperature of  $-30^\circ\text{C}$ . According to the present Example, high-rate property, high anisotropy, high selectivity, and low damage property could be achieved.

[0063] Although, the present invention was described above using eight Examples, the present invention is not limited to these Examples. In the aforementioned gas systems,  $H_2$ ,  $O_2$

gas, or the like may be further added in order to control the etching rate. Furthermore, rare gases, for example, He and Ar, may be appropriately added in order to achieve a sputtering effect, dilution effect, cooling effect, etc.

[0064] In addition, the material layer to be etched is not limited to the aforementioned silicon oxide, and it may be PSG, BSG, BPSG, AsSG, AsPCG, AsBSG, SiN, or the like.

[0065]

[Advantages] As is clear from the above description, according to the present invention, high-rate etching becomes possible by the use of saturated or unsaturated fluorocarbon-based compounds having a cyclic portion in a part of the molecular structure. Furthermore, the compound has somewhat larger C/F ratio due to the carbon skeleton of the compound itself and, therefore, a high selection ratio can be achieved basically without the use of an additional gas for increasing the C/F ratio. Therefore, control of the etching reaction, maintenance of the etching device, and the like become very easier. According to the present invention, since the temperature of the substrate to be etched is controlled at 50°C or less, high anisotropy and low damage property could be achieved as well.

①

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第 3 0 3 8 9 5 0 号

(P 3 0 3 8 9 5 0)

(45) 発行日 平成12年5月8日 (2000. 5. 8)

(24) 登録日 平成12年3月3日 (2000. 3. 3)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

H 0 1 L 21/3065

H 0 1 L 21/302

F

請求項の数 2

(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平3-40966

(22) 出願日 平成3年2月12日 (1991. 2. 12)

(65) 公開番号 特開平4-258117

(43) 公開日 平成4年9月14日 (1992. 9. 14)

審査請求日 平成10年2月12日 (1998. 2. 12)

(73) 特許権者 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 柳田 敏治

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー

株式会社内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

審査官 藤原 敏士

(56) 参考文献 特公 平1-60938 (J P, B2)

(58) 調査した分野 (Int. Cl. 7, D B 名)

H01L 21/3065

(54) 【発明の名称】 ドライエッチング方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分子構造の少なくとも一部に環状部を有する飽和フルオロカーボン系化合物を含むエッチング・ガスを用いて被エッチング基体の温度を 5.0℃以下 に制御しながら基板上に形成されたシリコン化合物層のエッチングを行うことを特徴とするドライエッチング方法。

【請求項 2】 分子構造の少なくとも一部に環状部を有する不飽和フルオロカーボン系化合物を含むエッチング・ガスを用いて被エッチング基体の温度を 5.0℃以下 に制御しながら基板上に形成されたシリコン化合物層のエッチングを行うことを特徴とするドライエッチング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体装置の製造に適

2

用されるドライエッチング方法に関し、特に対レジスト選択性及び対シリコン下地選択性に優れ、しかも高速でパーティクル汚染が少ないシリコン化合物層のドライエッチング方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、VLSI、ULSI 等のように半導体装置の高集積化及び高性能化が図れることに伴い酸化シリコン等のシリコン化合物層のドライエッチング方法についてもエッチングの微細化及び高精度が要求されている。

【0003】 まず、高集積化によりデバイス・チップの面積が拡大し、ウェハが大口径化している一方で形成すべきパターンが微細化しているため、エッチングのウェハ面内均一性を確保するため、ドライエッチング装置はバッチ式から枚葉式が採用されるに及んでいる。このよ

うな枚葉式を採用しながら生産性を維持するためには、大幅なエッチング速度の向上が必要となる。

【0004】また、デバイスの高速化や微細化を図るため不純物拡散領域の接合深さが浅くなり、また各種の堆積膜も薄くなると、対下地選択性に優れダメージの少ないエッチング技術が要求される。例えば、半導体基板内に形成された不純物拡散領域や、SRAMの抵抗負荷素子として用いられるPMOSTランジスタのソース・ドレイン領域等にコンタクトを形成しようとする場合に、シリコン基板や多結晶シリコン層を下地として行われる酸化シリコン層間絶縁膜のエッチング等がその例である。

【0005】さらに、対レジスト選択比の向上も重要な課題である。サブミクロン・デバイスでは、レジストの後退によるわずかな寸法変換差の発生も許容されなくなっている。

【0006】従来、シリコン系材料層に対して高い選択比を保ちながら酸化シリコン等のシリコン化合物層をドライエッチングするには、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CF}_4/\text{H}_2$ 混合系、 $\text{CF}_4/\text{O}_2$ 混合系、 $\text{C}_2\text{F}_6/\text{CHF}_3$ 混合系等がエッチング・ガスが使用されている。これらは、いずれもC/F比（分子内の炭素原子数とフッ素原子数の比）が0.25以上のフルオロカーボン系ガスを主体としている。これらのガス系が使用されるのは、(a)フルオロカーボン系ガスに含まれるCが酸化シリコン層の表面でC-Oを結合を生成し、Si-O結合を切断したり弱めたりする働きがある、(b)酸化シリコン層の主エッチング種である $\text{CF}_x^+$ （特に $\text{CF}_3^+$ ）を生成し得る、さらに(c)プラズマ中で相対的に炭素に富む状態が作り出されるので、酸化シリコン中の酸素がCO又は $\text{CO}_2$ の形で除去される一方、ガス系に含まれるC、H、F等の寄与によりシリコン系材料層の表面では炭素系のポリマーが堆積してエッチング速度が低下し、シリコン系材料層に対する高選択比が得られる、等の理由に基づいている。

【0007】なお、上記の $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 等の添加ガスは選択比の制御を目的として用いられているものであり、それぞれ $\text{F}^+$ 発生量を低減若しくは増大させることができる。すなわち、エッチング反応系の見掛け上のC/F比を制御する効果を有する。

【0008】これに対し、本願出願人は先に特願平2-75828号明細書において、炭素数2以上の飽和ないし不飽和の鎖状高次フルオロカーボン系ガスを使用するシリコン化合物層のドライエッチング方法を提案している。これは、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 、 $\text{C}_4\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_8$ 等の高次フルオロカーボン系ガスを使用することにより $\text{CF}_x^+$ を効率的に生成させ、エッチングの高速化を図ったものである。但し、高次フルオロカーボン系ガスを単独で使用するのでは、対レジスト選択比及び対シリコン下地選択比を十分に大きくとることができない。例えば、 $\text{C}_3$

$\text{F}_8$ をエッチング・ガスとしてシリコン基板の酸化シリコン層をエッチングした場合、高速度は達成されるものの、対レジスト選択比が1.3程度と低く、エッチング耐性が不足する他、パターン・エッジの後退による寸法変換差が発生してしまう。また、対シリコン選択比も4.1程度であるので、オーバーエッチング耐性に問題が残る。そこで、これらの問題を解決するため、上記の先行技術では鎖状高次フルオロカーボン・ガス単独によるエッチングは下地が露出する直前で停止し、シリコン化合物層の残余部をエッチングする際には炭素系ポリマーの堆積を促進するためにこのガスにさらに炭化水素系ガスを添加するという、2段階エッチングが行われている。

【0009】半導体装置のデザイン・ルールが更に微細化されると、エッチング・マスクとの寸法変換差がほとんど許容できなくなり、上述のような2段階エッチングを行うにしても、1段目のエッチングにおける選択比をさらに向上させることが必要となる。更に一層の微細化が進行するに伴い、炭素系ポリマーによるパーティクル汚染の影響が発生することも考えられるので、2段目のエッチングにおける炭化水素系ガス等の堆積性ガスの使用量もできるだけ低減させる必要がある。

【0010】そこで、本願出願人は、先に特願平2-295225号明細書において、被処理基板の温度を50℃以下に制御した状態で、分子内に少なくとも1個の不飽和結合を有する鎖状不飽和フルオロカーボン系ガスを用いてシリコン化合物層をエッチングする技術を開示している。上記鎖状不飽和フルオロカーボン系ガスは、放電解離により理論上は1分子から2個以上の $\text{CF}_x^+$ を生成するので、酸化シリコンを高速にエッチングすることができる。また、分子内に不飽和結合を有することから解離により高活性なラジカルを生成させ易く、炭素系ポリマーの重合を促進する。しかも、被処理基板の温度が50℃以下に制御されていることにより、上記炭素系ポリマーの堆積が促進される。したがって、対レジスト選択性及び対シリコン下地選択性を向上させることができる。

【0011】また、同明細書には、鎖状不飽和フルオロカーボン系ガス単独によるエッチングはシリコン化合物層の途中までで停止し、残余のエッチングを上記の鎖状不飽和フルオロカーボン系ガスに炭化水素系ガスを添加したガスを用いて行う技術も同時に開示している。これは、下地シリコンに対する選択性を一層向上させるために、エッチングの途中から堆積性ガスを併用している。

【0012】また、ヘキサフルオロベンゼン( $\text{C}_6\text{F}_6$ )とテトラフルオロメタン( $\text{CF}_4$ )の混合ガスにより酸化シリコンをエッチングする技術が特公平1-60938号公報に開示されている。これは、鎖状不飽和高次フルオロカーボン系ガスを使用することによりプラズマ中に効率的に $\text{CF}_x^+$ を発生させ、炭素系ポリマーの重合を

促進するものである。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】従来提案されている鎖状不飽和フルオロカーボン系ガス、若しくは環状不飽和フルオロカーボン系ガスを使用する技術は、これまでの説明からも明らかなように、十分な選択比を得るために実用上は他の添加ガスと併用することが必要となる。

【0014】また、 $C_6F_6$ を使用する技術によると、これを開示した公報中にも記載されるように、 $C_6F_6$ 単独でエッチング・ガスを構成することはできない。それは、 $C_6F_6$ 単独ではプラズマ中に著しく多量の $CF_x^+$ が発生し、炭素系ポリマーの重合が過度に促進されてエッチング反応が進行しないからである。そこで、この $CF_x^+$ の発生を抑制するため、フルオロカーボン系ガスの中で最もC/F比の低い $CF_4$ を混合している。

【0015】したがって、環状の高次フルオロカーボン系ガスを使用するにしても、単独でも使用し得る化合物を選択した方が、エッチングの制御性や安定性を向上させる上で有利である。

【0016】そこで、本発明は、シリコン化合物層のドライエッチング・ガスとして、環状の高次フルオロカーボン系ガスについて検討し、高速性、対下地選択性、対レジスト選択性、低汚染性、低ダメージ性に優れた新規なドライエッチング方法を提供することを課題とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明に係るドライエッチング方法は、上述の課題を達成するために提案されるものであり、分子構造の少なくとも一部に環状部を有する飽和フルオロカーボン系化合物を含むエッチング・ガスをを用いて被エッチング基体の温度を $50^{\circ}C$ 以下に制御しながら基板上に形成されたシリコン化合物層のエッチングを行う。

【0018】また、本発明は、分子構造の少なくとも一部に環状部を有する不飽和フルオロカーボン系化合物を含むエッチング・ガスをを用いて被エッチング基体の温度を $50^{\circ}C$ 以下に制御しながら基板上に形成されたシリコン化合物層のエッチングを行う。

【0019】なお、以下の説明では、上記飽和若しくは不飽和フルオロカーボン系化合物を一般式を用いて表記する際に、鎖状不飽和フルオロカーボン系化合物との混同を避けるために、環状(cyclic)であることを表すc-を頭に付す。

【0020】まず、本発明で使用される飽和フルオロカーボン系化合物は、一般式 $c-C_nF_{2n}$ (但し、 $n$ は3以上の整数を表す。)で表され、その代表例としては次の化1で示される単環系化合物が例示される。

【0021】

【化1】

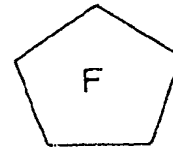
①



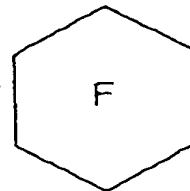
②



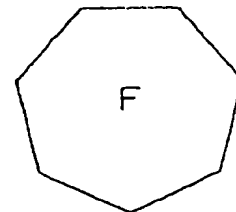
③



④



⑤



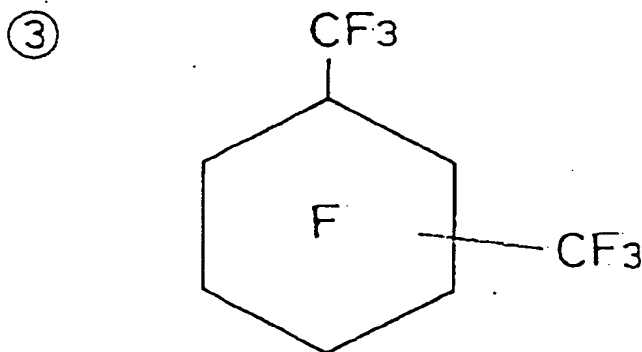
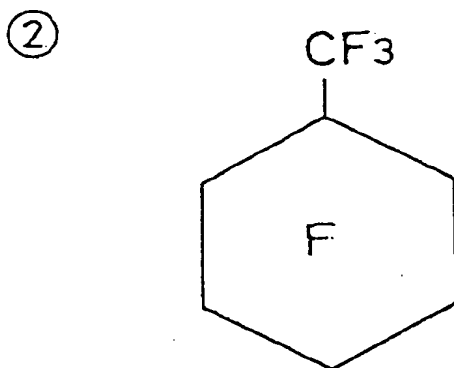
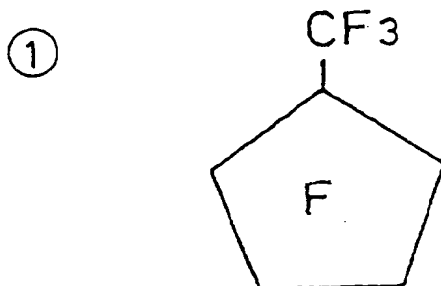
ここで、各構造式において炭素環の中央にFと記されているのは、同一の炭素骨格を有する炭化水素の水素原子が全てフッ素原子に置換されていることを示している。以下、説明ではこの表記方法を採用する。

【0022】化1では3～7員環の各化合物を例示したが、製造が技術的に可能で安定に存在し得る化合物であれば、これより大きい炭素環を有するものであってもよい。

【0023】また、上記単環系化合物の構造異性体として、次の化2で示されるようなパーフルオロアルキル基を側鎖に有する化合物も例示される。

\*【0024】  
【化2】

\*



化2では側鎖がトリフルオロメチル基である場合を例示した。これらはいずれも常温常圧下で液体であるため、エッチング反応系へ導入するためには加熱若しくは不活性ガスを用いたバブリング等を行う必要がある。

【0025】また、本発明で使用される不飽和フルオロカーボン系化合物は、一般式  $c-C_nF_y$  (但し、 $n$ は3以上の整数を表し、 $y \leq 2n-2$ の条件を満たす。) で表され、その代表例としては、次の化3で示される単環

系化合物が例示される。

【0026】

【化3】

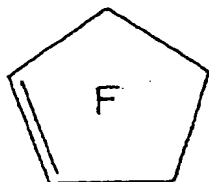
①



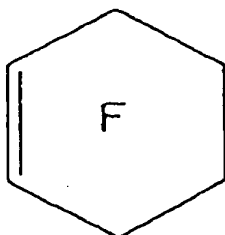
②



③



④



化3では炭素環内に2重結合を1個有する3～6員環の各化合物  $c-C_nF_{2n-2}$  を例示したが、製造が技術的に可能で且つ安定に存在し得る化合物であればこれより大きい炭素環を有するものであってもよい。また、炭素環内の不飽和結合の数も特に1個に限定されるものではない

いが、前述のように  $C_nF_n$  ( $C/F$  比=1) が単独ではエッチング・ガスを構成し得ないことを考慮すると、分子内に余り多くの不飽和結合が存在して  $C/F$  比が極端に増大することは望ましくない。したがって、実用上は  $C/F$  比が1未満であることが望ましい。さらに、上記不飽和フルオロカーボン系化合物の構造異性体としては、上述のような不飽和環にパーフルオロアルキル基が結合しているもの、不飽和環にパーフルオロビニル基のような不飽和鎖が結合しているもの、飽和環にパーフルオロビニル基のような不飽和鎖が結合しているもの等が考えられる。

【0027】ところで、本発明では  $c-C_nF_{2n}$  若しくは  $c-C_nF_n$  を目的に応じて互いに混合するか、若しくは他のガスと適宜混合して用いてもよい。また、エッチング工程を多段階に分け、各段階において異なるガス系を使用してもよい。

【0028】例えば、 $C/F$  比でみると、 $c-C_nF_{2n}$  は  $c-C_nF_n$  に比べて高速性を達成する上で有利であり、逆に  $c-C_nF_n$  は  $c-C_nF_{2n}$  に比べて高選択性を達成する上で有利である。そこで、(イ)  $c-C_nF_{2n}$  に  $c-C_nF_n$  を少量添加した混合ガス系による低温エッチング、若しくは(ロ)下地が露出する直前まではシリコン化合物層のエッチングを  $c-C_nF_{2n}$  の単独ガス系で高速に行い、シリコン系化合物の残余部のエッチングとオーバーエッチングとを  $c-C_nF_{2n}$  と  $c-C_nF_n$  との混合ガス系で高選択比をもって行う2段階エッチング等のプロセスが採用される。

【0029】あるいは、(ハ)上述(ロ)の2段階エッチングにおいて、後半のエッチングを  $c-C_nF_{2n}$  と堆積性ガスの混合ガス系により行うプロセス等も採用することができる。

【0030】また、 $c-C_nF_{2n}$  及び  $c-C_nF_n$  は、直鎖状の飽和フルオロカーボン系化合物  $C_nF_{2n-2}$  と比べればいずれもエッチング速度を低下させるものである。この例としては、(ニ)  $C_nF_{2n-2}$  と  $C_nF_{2n}$  若しくは  $c-C_nF_n$  の混合ガスによる低温エッチング、(ホ)下地が露出する直前まではシリコン化合物層のエッチングを  $c-C_nF_{2n-2}$  の単独ガス系で高速に行い、シリコン系化合物の残余部のエッチングとオーバーエッチングとを  $c-C_nF_{2n-2}$  と  $c-C_nF_{2n}$  若しくは  $c-C_nF_n$  との混合ガス系により高選択比をもって行う2段階エッチング等のプロセスがある。

【0031】

【作用】本発明で使用するエッチング・ガスは、分子構造の少なくとも一部に環状部を有する飽和若しくは不飽和フルオロカーボン系ガスを含むものである。これらのガスは、1分子内の炭素数が3以上であるから、本願出願人が先に提案した高次フルオロカーボン・ガスと同



等あるいはそれ以上に1分子からの $CF_2$ の生成量が多くなる。したがって、エッチングの高速化が可能となる。また、かかるガスがプラズマ放電により解離されると、モノラジカル、あるいは場合によってはカルベン等の高活性なピラジカル（二端遊離基）も生成し、これらが不飽和結合中の $\pi$ 電子系を攻撃することにより炭素系ポリマーの重合が促進される。この炭素系ポリマーは、単結晶シリコンや多結晶シリコン等のシリコン系材料層の表面やレジスト・パターンの表面に堆積すると、イオン衝撃等によっても容易には除去されないが、酸化シリコン等のシリコン化合物層の表面では層内に含まれる酸素がスパッタ・アウトされて炭素系ポリマーの分解に寄与するため容易に除去される。したがって、炭素系ポリマーの堆積が増加すれば、対レジスト選択性及び対シリコン下地選択性が向上する。

【0032】ここで、C/F比が小さすぎると過剰な $F^-$ により対下地選択比や対レジスト選択比が低下する。従来は、エッチング反応系のC/F比を増大させるために $H_2$ や堆積性ガス等を添加していたが、本発明は添加ガスを特に併用しなくとも、フルオロカーボン系ガスのエッチング・ガスとして従来とは炭素骨格の異なるものを使用することでC/F比を増大させようとするものである。

【0033】すなわち、本発明で使用される分子構造の一部に環状部を有する飽和フルオロカーボン系化合物 $c-C_nF_{2n}$ は、炭素数が同じならば直鎖状飽和フルオロカーボン系化合物 $C_nF_{2n-2}$ よりも1分子中のフッ素原子数が2個少ない。また、本発明で使用される分子構造の一部に環状部を有する不飽和フルオロカーボン系化合物 $c-C_nF_y$  ( $y \leq 2n-2$ )は、炭素数が同じならば直鎖状飽和フルオロカーボン系化合物 $C_nF_{2n-2}$ よりも1分子中のフッ素原子数が4個以上少ない。

【0034】したがって、特に添加ガスを併用しなくとも、エッチング反応系のC/F比を従来よりも低下させることができる。

【0035】なお、本発明で使用される飽和フルオロカーボン系化合物 $c-C_nF_{2n}$ は、本発明者が先に特願平2-295225号明細書に提案している鎖状フルオロカーボン系化合物のうち、分子内に1個の2重結合を有する化合物と同じ一般式で表されるものである。したがって、これら両者のC/F比の増大効果に有意差が認められるか否かについては必ずしも明らかではないが、ラズマ中における解離状態、被エッチング基体の表面に堆積するポリマーの分子構造、選択性の温度依存性、下地ダメージの発生状態に関しては有意差が現れる。

【0036】さらに本発明では、エッチング中の被エッチング基板の温度を50℃以下に制御する。この温度制御は室温域でも、あるいは近年ドライエッチングの分野において注目されている低温エッチングのごとく0℃以下の温度域で行ってもよい。通常、ドライエッチングの

過程では冷却を特に行わなければ被エッチング基板の温度は200℃程度にも上昇する。温度を50℃以下に制御すれば、炭化水素系ガス等の堆積性ガスを使用しないかあるいはその使用量を極めて少なくしても、蒸気圧の低下により効率良く炭素系ポリマーを堆積させることができ、上述のように選択性を向上させることができる。このことにより堆積性ガスの添加量を低減できるので、パーティクル汚染のおそれも少なくなる。

【0037】特に、0℃以下に冷却して低温エッチングを行えば、選択性の向上は一層顕著となる。レジスト材料やシリコン系材料層のエッチングは $F^-$ （フッ素ラジカル）による化学反応を主体として進行するので、反応系の温度が低下してラジカルの運動が抑制されるとエッチング速度も低下する。これに対し、酸化シリコン等のシリコン化合物層のエッチングはイオンによるスパッタリングを主体として物理的に進行するので、冷却によるエッチング速度の低下はレジスト材料やシリコン系材料ほど顕著ではない。したがって、低温域では選択比の一層の向上が期待できる。

#### 【0038】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について説明する。ここで、実施例1～実施例3では $c-C_nF_{2n}$ 若しくは $c-C_nF_y$ を単独で用いるプロセス、実施例4では $c-C_nF_{2n}$ と $c-C_nF_y$ を組み合わせで用いるプロセス、実施例5では $c-C_nF_{2n}$ と堆積性ガスを組み合わせで用いるプロセス、実施例6～実施例8では鎖状飽和フルオロカーボンである $C_nF_{2n-2}$ に $c-C_nF_{2n}$ 若しくは $c-C_nF_y$ を組み合わせで用いるプロセスをそれぞれ説明する。

#### 【0039】実施例1

本実施例は、本願の第1の発明をコンタクト・ホール加工に適用し、前述の化1②で示される $C_4F_8$ （オクタフルオロシクロブタン、別名フロンC318、C/F比=0.5）を使用して、酸化シリコンからなる層間絶縁膜をエッチングした例である。このプロセスを、図1

(a)及び(b)を参照しながら説明する。

【0040】まず、図1(a)に示されるように、不純物拡散層2が形成された単結晶シリコン基板1上に層間絶縁膜3が形成され、さらに該層間絶縁膜3のエッチング・マスクとしてレジスト・パターン4が形成されてなる被エッチング基板（ウェハ）を用意した。上記レジスト・パターンには、所定のパターニングにより開口部4aが設けられている。次に、上記ウェハを一例としてマグネトロンRIE（反応性イオン・エッチング）装置のウェハ載置電極上にセットした。ここで、上記ウェハ載置電極は冷却配管を内蔵しており、装置外部に接続されるチラー等の冷却設備から該冷却配管に冷媒を供給して循環させることにより、エッチング中のウェハ温度を50℃以下に制御することが可能となされているものである。ここでは、冷媒としてエタノールを使用した。 $C_4$

$F_2$  流量 4.6 SCCM、ガス圧 2 Pa、RF パワー密度  $2.2 \text{ W/cm}^2$ 、磁場強度 150 Gauss、ウェハ温度 0℃ の条件でエッチングを行った。ここで、 $C_4F_8$  の物性に関しては文献により多少の差異があるが、融点は約 -40℃、沸点は約 -6℃ であり常温では気体の化合物である。

【0041】上述のエッチング過程では、 $C_4F_8$  が放電解離してプラズマ中に生成する  $CF_2^+$  により、層間絶縁膜 3 のエッチングがイオン・アシスト反応を主体とする機構により進行する。このとき、レジスト・パターン 4 の表面においては炭素系ポリマー（図示せず。）が効率良く堆積したが、上記開口部 4a 内に露出する層間絶縁膜 3 の表面では自身のエッチング除去に伴って炭素系ポリマーも除去された。その結果、ガス系に炭化水素系ガス等の堆積性ガスが添加されていないにもかかわらず、図 1 (b) に示されるように良好な異方性形状を有するコンタクト・ホール 5 が高速に形成された。このプロセスにおける層間絶縁膜のエッチング速度は  $701 \text{ nm/分}$ 、対レジスト選択比は 3.5、対シリコン選択比は 7.2 であった。

【0042】ここで、比較のため、上記  $C_4F_8$  とフッ素原子数の等しい鎖状飽和フルオロカーボン系化合物として  $C_3F_8$ （オクタフルオロプロパン、 $C/F$  比 = 0.375）を選び、これを用いて上述と同じ条件にて層間絶縁膜のエッチングを行ったところ、エッチング速度は  $734 \text{ nm/分}$ 、対レジスト選択比は 1.5、対シリコン選択比は 3.9 であった。

【0043】これら  $C_4F_8$  と  $C_3F_8$  によるエッチングの結果を比較すると、対レジスト選択比及び対シリコン選択比については  $C_4F_8$  が格段に優れている。これは、 $C_4F_8$  が  $C_3F_8$  よりも  $C/F$  比が大きく、選択比低下の原因となる過剰な  $F^*$  の生成が抑制されているからである。一方、エッチング速度については、 $C_4F_8$  が  $C_3F_8$  よりもわずかに劣っている。これは、 $C_4F_8$  を使用した場合の方が炭素系ポリマーの堆積量が多く、該炭素系ポリマーのスパッタ除去とエッチングとが競合するからである。しかし、エッチング速度の低下がわずかであるのに対し、選択性の向上が著しいので環状飽和フルオロカーボン系化合物を使用することの実用上の利点がある。

#### 【0044】実施例 2

本実施例は、本願の第 2 の発明をコンタクト・ホール加工に適用し、前述の化 3 ② で示される  $C_4F_6$ （ヘキサフルオロシクロブテン、別名フロン C1316、 $C/F$  比 = 0.67）を使用して、酸化シリコンからなる層間絶縁膜をエッチングした例である。

【0045】前述の実施例 1 と同様のウェハをマグネトロン RIE 装置にセットし、 $C_4F_6$  流量 50 SCCM、ガス圧 2 Pa、RF パワー密度  $1.5 \text{ W/cm}^2$ 、磁場強度 150 Gauss、ウェハ温度 0℃ の条件でエッチングを行った。ここで、 $C_4F_6$  の物性に関しては文献に

より多少の差異があるが、融点は約 -60℃、沸点は 5 ~ 6℃ であり、常温では気体の化合物である。

【0046】このエッチングによっても良好な異方性形状を有するコンタクト・ホールが形成された。このときの対レジスト選択比は約 4、対シリコン選択比は約 1.2 であり、いずれも  $C_4F_8$  を使用した場合（実施例 1 参照。）よりもさらに向上した。これは、 $C_4F_6$  が分子内に 2 重結合を 1 個有することにより  $C/F$  比が一段と増大し、炭素系ポリマーの堆積が促進されたからである。

#### 10 【0047】実施例 3

本実施例は、本願の第 2 の発明をコンタクト・ホール加工に適用し、前述の化 3 ③ で示される  $C_5F_8$ （オクタフルオロシクロペンテン、別名フロン 1418、 $C/F$  比 = 0.625）を使用して、酸化シリコンからなる層間絶縁膜をエッチングした例である。

【0048】前述の実施例 1 と同様のウェハをマグネトロン RIE 装置にセットし、 $C_5F_8$  流量 50 SCCM、ガス圧 2 Pa、RF パワー密度  $1.5 \text{ W/cm}^2$ 、磁場強度 150 Gauss、ウェハ温度 0℃ の条件でエッチング

20 を行った。ここで、 $C_5F_8$  の物性に関しては文献によりかなりの差異があるが、融点は約 -40℃、沸点は約 6℃ であり、常温では気体の化合物である。

【0049】このエッチングによっても良好な異方性形状を有するコンタクト・ホールが形成された。このときのエッチング速度は、 $C_4F_8$  を使用した場合（実施例 2 参照。）よりも増大した。これは  $C_5F_8$  の方が  $C_4F_8$  よりも  $C/F$  比が低いことと対応している。

【0050】以上の実施例 1 ないし実施例 3 では、いずれも単独ガス系によるエッチング例について述べた。これらのガス系には堆積性ガスが添加されておらず、枚葉式のエッチング装置において複数のウェハに対する処理数を重ねた後でもパーティクル・レベルが悪化することがないので、デバイスの歩留りが向上し、また装置の保守管理に要する時間を大幅に短縮することができる。

#### 【0051】実施例 4

本実施例は、本願の第 1 の発明及び第 2 の発明の応用例として、 $C_4F_8$  を用いて層間絶縁膜を下地が露出する直前まで行った後、 $C_4F_8$  と  $C_4F_6$  の混合ガスにより該層間絶縁膜の残余部のエッチング及びオーバーエッチング

40 を行った例である。このプロセスを前述の図 1 (a) 及び (b) に加え、図 2 を参照しながら説明する。

【0052】まず、図 1 (a) に示されるウェハをマグネトロン RIE 装置にセットし、 $C_4F_8$  流量 50 SCCM、ガス圧 2 Pa、RF パワー密度  $2.0 \text{ W/cm}^2$ 、ウェハ温度 20℃ の条件で、層間絶縁膜 3 のエッチングを単結晶シリコン基板 1、正確には不純物拡散層 2 が露出する直前まで行った。このときのエッチング終点は、

50 483.5 nm における  $CO^+$  の発光スペクトル強度が減少し始める点をもって判定した。この 1 段階目のエッチングの結果、ウェハの状態は図 2 に示されるように、

コンタクト・ホール5が中途部まで形成され、その底部に層間絶縁膜3の残余部3aが残された状態となった。

【0053】次に、 $C_4F_8$ 流量40SCCM、 $C_4F_6$ 流量10SCCM、RFパワー密度1.0W/cm<sup>2</sup>、ウェハ温度20℃の条件で、上記残余部3aのエッチング及びオーバーエッチングを行った。この2段階目のエッチングの結果、前述の図1(b)に示されるように、下地の不純物拡散層2にダメージを与えることなく、良好な異方形状を有するコンタクト・ホール5が形成された。

【0054】上述のプロセスは、1段階目のエッチングはある程度高速に行い、2段階目のエッチングにおいてはC/F比の高いガスを添加し、RFパワー密度を低下させて入射イオン・エネルギーを低減することにより対下地選択比を高めるという考え方に基づいている。したがって、0℃以下に及ぶウェハ冷却は行っていないが、高異方性と高選択性が達成された。

#### 【0055】実施例5

本実施例は、本願の第1の発明の応用例として実施例4と同様の2段階エッチングを行い、1段階目のエッチングで $C_4F_8$ 、2段階目のエッチングで $C_4F_8$ と $C_2H_4$ との混合ガスを用いてコンタクト・ホール加工を行った例である。

【0056】1段階目のエッチング条件は、 $C_4F_8$ 流量50SCCM、ガス圧2Pa、RFパワー密度2.0W/cm<sup>2</sup>ウェハ温度20℃とした。2段階目のエッチング条件は、 $C_4F_8$ 流量46SCCM、 $C_2H_4$ 流量4SCCM、RFパワー密度1.0W/cm<sup>2</sup>、ウェハ温度20℃とした。

【0057】ここで、2段階目のエッチングにおいて添加されている $C_2H_4$ は、自身が堆積性ガスであることに加えて放電分解によりH<sup>+</sup>を生成させ、過剰なF<sup>-</sup>を捕捉してエッチング反応系のC/F比を増大させる効果を有する。本実施例によっても、高異方性、高選択性、低ダメージ性が達成された。

#### 【0058】実施例6

本実施例は、本願の第1の発明の応用例であるが、エッチング・ガスの主体は鎖状飽和フルオロカーボンである $C_3F_8$ とし、これに $C_4F_8$ を添加した混合ガスにより低温エッチングを行ってコンタクト・ホールを形成した例である。

【0059】エッチング条件は、 $C_3F_8$ 流量30SCCM、 $C_4F_8$ 流量20SCCM、ガス圧2Pa、RFパワー密度1.5W/cm<sup>2</sup>ウェハ温度-30℃とした。

【0060】このプロセスは、高速性を重視してC/F比の相対的に低い $C_3F_8$ をガス組成の主体とする一方で、高選択性と低ダメージ性を達成するためにC/F比の相対的に高い $C_4F_8$ を添加し、ウェハの低温冷却を行ったものである。本実施例により、高速性、高異方性、高選択性、低ダメージ性が達成された。

#### 【0061】実施例7

本実施例は、本願の第1の発明の応用例であるが、実施例6と同じくエッチング・ガスの主体は $C_3F_8$ とし、これに $C_7F_{14}$ (化1⑤参照)を添加した混合ガスにより低温エッチングを行いコンタクト・ホールを形成した例である。エッチング条件は、 $C_3F_8$ 流量45SCCM、 $C_7F_{14}$ 流量5SCCM、ガス圧2Pa、RFパワー密度1.5W/cm<sup>2</sup>ウェハ温度-30℃とした。本実施例により、高速性、高異方性、高選択性、低ダメージ性が達成された。

#### 【0062】実施例8

本実施例は、本願の第2の発明の応用例であるが、実施例6と同じくエッチング・ガスの主体は $C_3F_8$ とし、これに $C_4F_8$ を添加した混合ガスにより低温エッチングを行い、コンタクト・ホール加工を形成した例である。エッチング条件は、 $C_3F_8$ 流量25SCCM、 $C_4F_8$ 流量25SCCM、ガス圧2Pa、RFパワー密度1.5W/cm<sup>2</sup>ウェハ温度-30℃とした。本実施例により、高速性、高異方性、高選択性、低ダメージ性が達成された。

【0063】以上、本発明を8つの実施例を挙げて説明したが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、上述のガス系において、エッチング速度を制御するためにさらにH<sub>2</sub>やO<sub>2</sub>ガス等を添加してもよい、また、スパッタリング効果、希釈効果、冷却効果等を図るため、He、Ar等の希ガスを適宜添加してもよい。

【0064】さらに、被エッチング材料層は上述の酸化シリコンに限られるものではなく、PSG、BSG、BPSG、AsSG、AsPSG、AsBSG、SiN等であつてもよい。

#### 【0065】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明では分子構造の一部に環状部を有する飽和若しくは不飽和フルオロカーボン系化合物を使用することにより、高速エッチングが可能となる。しかも、化合物自身の炭素骨格によりある程度大きいC/F比を有するものであり、基本的にはC/F比を増大させるための添加ガスを使用しなくとも高選択比を達成することができる。したがって、エッチング反応の制御やエッチング装置の保守管理等が極めて容易となる。しかも、本発明では、被エッチング基板温度が50℃以下に制御されるので、高異方性、低ダメージ性も併せて達成される。

【0066】したがって、本発明は高性能、高集積度を有する半導体装置の製造に極めて有効である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明をコンタクト・ホール加工に適用した一例をその工程順にしたがって説明する概略断面図であり、(a)は層間絶縁膜上にレジスト・パターンが形成された状態、(b)はコンタクト・ホールが形成された状態をそれぞれ表す。

17

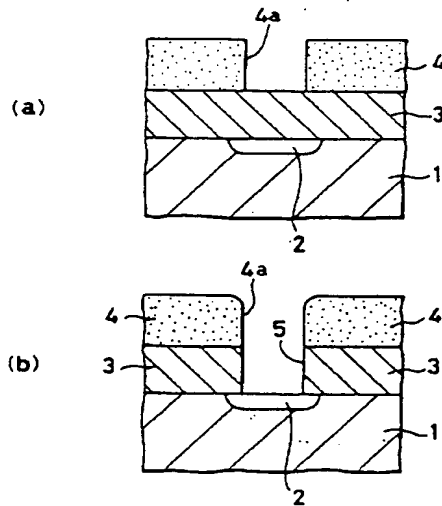
【図2】本発明を2段階エッチングによるコンタクト・ホール加工に適用した場合において、コンタクト・ホールが途中で形成された状態を示す概略断面図である。

【符号の説明】

18

1 単結晶シリコン基板、 2 不純物拡散層、 3 層間絶縁膜、 3a (層間絶縁膜の) 残余部、 4 レジスト・パターン、 4a 開口部、 5 コンタクト・ホール

【図1】



【図2】

